Operateur, Datum Nr.	Geschl., Alter, Seite	Indikation	Gehirnerscheinungen	Verlauf	Resultat	Sektion
11. Lawsie.	38j. m. r.	Aneurysma arcus aortae.		Unterbindung der Carotis com. und subclavia.	Erfolg.	
12. Marsh.	65j. m. l.	Aneurysma der Carot. com.			† nach 2 Mon. an Rec.	Aneurysma des Aortenbogens.
13. Praeger.	60j. m. r.	Aneurysma anonymae nach Trauma	4 Tge. post lig. linksseit. Hemiplegie und Hyperästhes. (geht zurück), Lähmung bleibt.	Unterbindung der Carotis com. und subclavia im 3. Teil.	Erfolg † nach 1 Jahr an Bronchitis capill.	
14. Rosenstein.	42j. m. r.	Aneurysma arcus aortae et anonymae.		Unterbindung der Carotis com. und subclavia.	Heilung.	
15. Fergusson u. Carden [1])	19j. w. r.	Aneurysma anonymae.			Heilung.	
16. Dubrueil [2]).	l.	Epitheliom der Wange.	Nach 6 Tagen Hemiplegia dextra.	Unterbindung der Carot. externa ganz dicht bei der Teilungsstelle der Carot. com.	† Embolie.	Coagula aus Carot. ext. in d. intern übergewuchert, da gerade d. Teilungsstelle unterb. war, wahrscheinl. Todesursache Embolie.
17. Fenger.	l.	Blutung nach Schuss in die l. Wange, Aneurysma.		Recidiv des Aneurysmas nach Incision. Lig. der Carot. com. u. der Vertebralis (auf dem Atlasbogen).	Heilung.	
18. Stim-		Aneurysma.	Hemiplegie (geht zurück),	Ligatur der Carotis com. und subclavia.	Erfolg † nach ... on. ... hi- ... lo- ... l. ... i- ... g. ... llg. ... h 3 ... n. ... vollständ.	



Ueber die

Reduction des Oxyazobenzoläthyläthers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Facultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Walter Fischer

aus

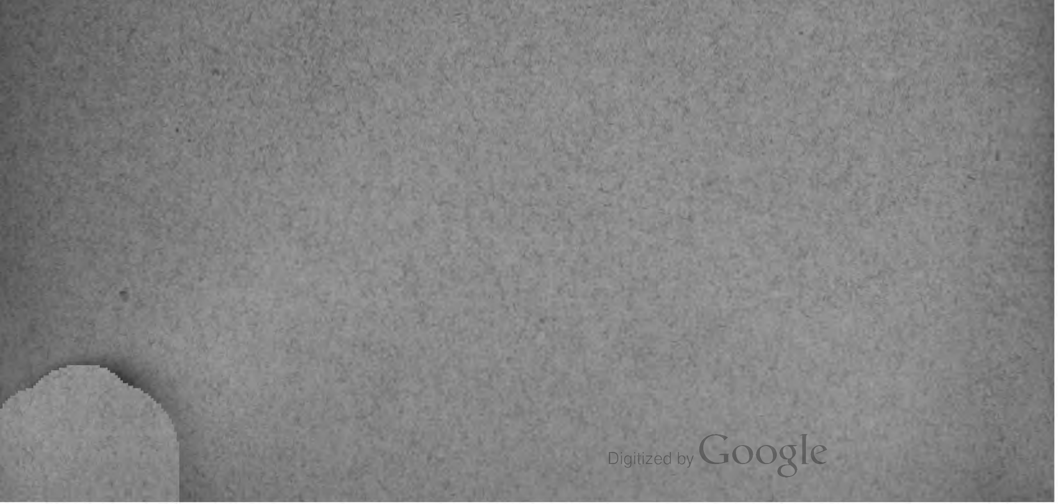
St. Egid am Neuwald, Niederösterreich.



WIEN.

Druck von W. Köhler, VI. Mollardgasse 41.

1892.



Ueber die

Reduction des Oxyazobenzoläthyläthers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Facultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Walter Fischer

aus

St. Egid am Neuwald, Niederösterreich.

WIEN.

Druck von W. Köhler, VI. Mollardgasse 41.

1892.



Dem Andenken

seines theuren Vetters, Herrn

Ferdinand Fruwirth

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Im Laufe der letzten Jahre, in denen man der Erscheinung der Tautomerie oder Desmotropie vielfach Aufmerksamkeit zuwandte, ist auch die Frage nach der Constitution der sogenannten »Oxyazokörper« häufig erörtert worden. Wenn einerseits ihre Bildung aus Diazosalzen und Phenolen, in welcher wir eine so bequeme und bekanntlich technisch äusserst wichtige Darstellungsmethode besitzen, wie z. B:

$$C_6H_5N:NCl + C_6H_5 . ONa + NaOH =$$
$$C_6H_5 . N:NC_6H_4 . ONa + H_2O + NaCl,$$

die in der Bezeichnung »Oxyazokörper« ausgedrückte Constitution wahrscheinlich macht, so waren andererseits einige Reactionen beobachtet, welche die Auffassung als »Chinonhydrazone«, der Formel:

$$C_6H_5 . NH . N = \langle\!\!=\!\!=\!\!\rangle = O$$

entsprechend, nahe legen mussten. So lässt sich die von *Kimich* [1]) entdeckte Bildung des Oxyazobenzols aus Acetanilid und Nitrosophenol, nachdem für letztere Verbindung allgemein die Constitution eines Chinonoxims angenommen ist, am einfachsten in der Gleichung:

$$O:C_6H_4:NOH + H_2NC_6H_5 = H_2O +$$
$$O:C_6H_4:N . NH . C_6H_5$$

wiedergeben; noch mehr spricht zu Gunsten der Hydrazon-

---

[1]) *Kimich,* Ber. 8, S. 1027.

formel *Zincke's*[1]) höchst interessante Beobachtung, dass aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin Benzolazo-α-Naphtol entsteht.

In letzter Zeit hat besonders *H. Goldschmidt* sich mit dem Problem beschäftigt. Während er aus den mit *Rosell*[2]) angestellten Versuchen schliesst, dass die durch Addition von Phenylcyanat an die fraglichen Verbindungen entstehenden Producte Abkömmlinge von Oxyazokörpern, wie:

$$C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . O - CO . NH - C_6H_5,$$

seien, führte ihn die in Gemeinschaft mit *Brubacher*[3]) ausgeführte Untersuchung der Acetate und Benzoate zu der Ansicht, diese Ester seien als Hydrazonderivate:

$$O : C_6H_4 : N - N \begin{matrix} - CO . CH_3 \\ - C_6H_5 \end{matrix}$$

anzusprechen.

Was die Alkylderivate der Oxyazokörper betrifft, so sind bisher Zweifel daran, dass sie wahre Azoverbindungen sind, kaum ausgesprochen worden; es liegen keine Beobachtungen vor, die zu solchen Zweifeln Anlass geben, andererseits aber auch nur wenige gründlich ausgeführte Untersuchungen, die jene Auffassung allgemein als sicher begründet erscheinen lassen. Ich habe daher auf Veranlassung von Prof. Dr. *Paul Jacobson* eine Untersuchung unternommen, um für den Aethyläther des einfachsten Oxyazokörpers — des Oxyazobenzols — diese Frage durch das Studium seines Verhaltens bei der Reduction zur Entscheidung zu bringen.

Die Reduction der Azokörper kann nach den bisherigen Beobachtungen in zweierlei Weise verlaufen. Es tritt entweder Spaltung in zwei, die Amidgruppe enthaltende Molecüle ein:

$$X . N = N . Y + 4H = X . NH_2 + NH_2 . Y,$$

oder es entsteht unter Fixirung von nur zwei Wasserstoffatomen eine Hydrazoverbindung:

$$X . N = N . Y + 2H = X . NH . NH . Y,$$

die sich bei Anwendung saurer Reductionsmittel unter Um-

---

[1]) *Zincke*, Ber. 17, S. 3026.

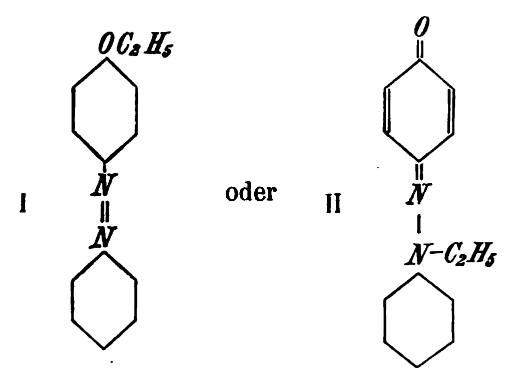
[2]) *H. Goldschmidt*, Ber. 23, S. 487.

[3]) *H. Goldschmidt* und *Brubacher*, Ber. 24, S. 2300.



ständen — nämlich wenn bestimmte Stellungen in den Benzolkernen unbesetzt sind — in ein Diphenylderivat vom Typus des Benzidins oder Diphenylins umlagert.

Gehen wir nun vom Aethyläther des Oxyazobenzols aus, für den nach Obigem die Formeln:



zur Wahl stehen, so waren die folgenden Möglichkeiten vorauszusehen. Bei völliger Spaltung sollten nach Formel I:

$C_2H_5 . O . C_6H_4 . NH_2$ (Phenetidin) und
$H_2NC_6H_5$ (Anilin),

nach Formel II:

$OH . C_6H_4 . NH_2$ (Amidophenol) und
$C_2H_5 . NH . C_6H_5$ (Aethylanilin)

entstehen; bei Bildung eines Diphenylderivates war nach Formel I eine Base von der Constitution:

$O.C_2H_5$ — NH_2 — NH_2,

nach Formel II aber eine isomere Base:

OH — NH_2 — $NH.C_2H_5$

zu erwarten.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde ich aufmerksam auf die Dissertation von *R. Bohn* [1]), die bereits Angaben über

[1]) *R. Bohn*, Zürich 1883.

die Reduction des Oxyazobenzoläthyläthers enthält. *Bohn* reducirte denselben in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen, wobei er nach dem Erkalten die Hydrazoverbindung in Form weisser Nadeln erhielt. Aus letzterer gewann er durch Umlagerung — am besten mit einer concentrirten Zinnchlorürlösung in concentrirter Salzsäure — eine gleich zusammengesetzte Base vom Schmelzpunkte 79—80°, von der er eine Analyse und einige qualitative Versuche über ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel mittheilt. Kurz erwähnt wurde ferner zur Zeit, als ich eben meine Versuche begonnen hatte, diese Base von *Noelting* und *Werner*[1]), welche von ihr angeben, dass sie keine direct ziehenden Azofarbstoffe liefert. Wenngleich eine nähere Charakterisirung nicht gegeben wurde, so wird doch von den genannten Autoren für die Base die Constitution des Aethoxydiphenylins:

NH_2 — NH_2 — OC_2H_5

für wahrscheinlich gehalten.

In Anbetracht dieser dürftigen Angaben schien es keineswegs angezeigt, die begonnene Untersuchung aufzugeben; auch hat ihre Fortführung gezeigt, dass eine genauere Verfolgung des fraglichen Reductionsprocesses sehr am Platze war, da sie zu höchst unerwarteten Ergebnissen geführt hat, die in der Zahl der bisherigen Beobachtungen über Reduction von Azokörpern keine Analogie finden.

Bevor ich nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehe, sei vorausgeschickt, dass bei der Reduction unter den von mir gewählten Bedingungen neben der Bildung der *Bohn*'schen Base auch eine Spaltung des Aethers verläuft — und zwar in Phenetidin und Anilin —, wodurch die Constitution des Aethers als Abkömmling einer echten Oxyazoverbindung sichergestellt wird. Was nun die *Bohn*'sche Base selbst betrifft, so konnten die Angaben über die empirische Zusammensetzung und ihre äusseren Eigenschaften im Ganzen bestätigt werden. Dagegen hat die Untersuchung gezeigt, dass die Constitution

[1]) *Noelting* und *Werner*, Ber. 23, S. 3256.

eine durchaus andere als die bisher angenommene ist, und dass hier eine ganz neue, bisher noch nicht beobachtete Umlagerung der Oxy-Hydrazoverbindungen eintritt. Neben der *Bohn*'schen Base und den Spaltungsproducten — Anilin und Phenetidin — entsteht endlich in geringer Menge eine der *Bohn*'schen Base isomere Verbindung, welche erst am Schlüsse meiner Untersuchung aufgefunden wurde und daher — auch in Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Quantität — nicht mehr ausführlich untersucht werden konnte; in ihr liegt vielleicht das Aethoxydiphenylin:

$$\begin{array}{l} C_2H_5-O \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad C_6H_3-NH_2 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad C_6H_4-NH_2 \end{array}$$

vor, das bisher fälschlich als Hauptproduct der Reduction von Benzolazophenetol angesehen wurde.

Experimenteller Theil.

I.

Darstellung, Eigenschaften und Reduction des Benzolazophenetols.

Behufs Gewinnung des Benzolazophenetols wurde zunächst Oxyazobenzol in bekannter Weise durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Phenollösung bereitet. Das aus der rothen alkalischen Lösung durch Ansäuern gefällte Rohproduct wurde nach *Mazzara*[1]) durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Wiederfällen mit Schwefelsäure gereinigt. Weitere Reinigung durch Krystallisation erwies sich als unnöthig.

Die Darstellung des Aethers geschah nun in folgender Weise: 40 gr Oxyazobenzol wurden in Alkohol, zu dem bereits 5 gr Natrium gegeben waren, gelöst, sodann 35 gr Jodäthyl

[1]) ***Mazzara,*** **Jahresber. 1879, S. 465.**

hinzugefügt. Nachdem die Flüssigkeit etwa 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt worden war, kamen noch 1 gr Natrium und 7 gr Jodäthyl hinzu. Nach weiterem zweistündigen Erhitzen wurde die dunkelrothe Flüssigkeit in kaltes, mit Kali alkalisch gemachtes Wasser gegossen, um einerseits den Aether zu fällen und andererseits unverändert gebliebenes Oxyazobenzol in Lösung zu halten. Der Aether wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Die Eigenschaften der beiden Verbindungen wurden den vorliegenden Angaben entsprechend beobachtet. Zur Ergänzung seien einige Versuche mitgetheilt, die das Verbindungsvermögen des Oxyazobenzols sowohl, wie seiner Aether mit Salzsäure darthun.

Trägt man zur verdünnten alkoholischen Lösung des Oxyazobenzols in der Wärme reichlich concentrirte Salzsäure ein, so beobachtet man einen Uebergang der ursprünglich hellgelben Farbe in ein dunkleres Orange, welcher schon auf eine Art Salzbildung schliessen lässt. In fester Form kann man die Salzsäureverbindung erhalten, wenn man trockenes Salzsäuregas in die Benzollösung des Oxyazobenzols einleitet. Es entsteht sofort ein deutlich krystalliner carminrother Niederschlag, der — rasch durch Abpressen zwischen Fliesspapier, dann durch kurzes Verweilen im Vacuum getrocknet — einen der Formel:

$$C_6 H_5 . N : N . C_6 H_4 OH . HCl$$

entsprechenden Chlorgehalt aufwies. Zur Analyse wurde die Substanz mit reiner Natronlauge versetzt, aus der Lösung das Oxyazobenzol mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, und im Filtrat davon das Chlor in üblicher Weise bestimmt:

0·835 gr Substanz gaben 0·537 gr $Ag Cl$,
0·643 » » » 0·388 » $Ag Cl$;

		gefunden	berechnet
Cl	I	15·46%	15·13%
	II	14·98%	

Bei dem Aethyläther sind die basischen Eigenschaften deutlicher ausgeprägt, als bei dem Oxyazobenzol selbst. Er löst sich mit grösster Leichtigkeit in gelinde erwärmter concentrirter Salzsäure; aus der tief orangerothen salzsauren Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Chlorhydrat in schönen Kryställchen

ab, die aber an der Luft zu leicht Salzsäure verlieren, um zur Analyse geeignet zu sein. Dagegen erhält man durchaus beständige Doppelchloride, wenn man zu der warmen salzsauren Lösung Platinchlorid bezw. Goldchlorid in stark salzsaurer Lösung in mässigem Ueberschusse zufügt. Nach dem Erkalten wurde die Mutterlauge abgegossen, der am Boden des Gefässes abgeschiedene Krystallbrei auf Thonplatten abgesogen, dann im Vacuum über Kali getrocknet. Das Platindoppelchlorid bildet dunkelrothe Nädelchen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen, das Goldchlorid etwas hellere Kryställchen. Die Analysen führten zu den Formeln:

I $(C_6H_5N:NC_6H_4.OC_2H_5.HCl)_2PtCl_4$,
II $(C_6H_5N:NC_6H_4.OC_2H_5.HCl)_2AuCl_3$.

I 0·347 gr Substanz gaben 0·077 gr Platin,
II 0·1455 » » » 0·0365 » Gold;

	berechnet	gefunden
Pt	22·53%	22·19%
Au	23·66%	23·71%.

Anhangsweise sei mitgetheilt, dass in gleicher Weise vom Methyläther das Platindoppelchlorid dargestellt wurde. Es entspricht gleichfalls der Formel:

$(C_6H_5N:NC_6H_4.OCH_3.HCl)_2PtCl_4$.
0·142 gr Substanz gaben 0·033 gr Platin;

	berechnet	gefunden
Pt	23·23%	23·23%.

Reduction des Benzolazophenetols.

Dieselbe wurde anfangs genau nach *Bohn* vorgenommen, indem das Benzolazophenetol in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zur Hydrazoverbindung reducirt wurde. Letztere wurde dann in der von *Bohn* angegebenen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure zur Base umgelagert. Später aber fand ich es bedeutend rationeller, das Benzolazophenetol — ohne die intermediär entstehende Hydrazoverbindung zu isoliren — direct mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zu reduciren. Man verwendet zu dem Zwecke eine Lösung von 40 gr Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure von 38%. In die Lösung trägt man 10 gr des Benzolazophenetols ein und erwärmt gelinde.

Die Reduction tritt dann nach kurzer Zeit unter lebhaftem Aufkochen ein; zur Vollendung genügt es, noch einige Minuten zu kochen; eine vollständige Entfärbung tritt — wohl in Folge der Bildung geringer Mengen von gefärbten Nebenproducten — nicht ein, vielmehr bleibt die Flüssigkeit ziemlich dunkel gefärbt. Man lässt über Nacht stehen und findet am nächsten Tage ein Zinndoppelsalz in Form einer dunklen, harzigen Masse abgeschieden, während nun die darüberstehende Flüssigkeit fast farblos oder nur schwach gelblich erscheint. Aus der abgegossenen Flüssigkeit kann man noch eine nicht unbeträchtliche Menge desselben Zinndoppelsalzes gewinnen, wenn man sie vorsichtig successive mit kleinen Mengen Wasser versetzt. Der Wasserzusatz bewirkt zunächst Abscheidung einer milchigen Trübung, die bei kräftigem Schütteln sich zu einem Harzklümpchen vereinigt, das man jedesmal vor Zusatz einer neuen Menge Wasser entfernt. Ich bezeichne der leichteren Ausdrucksweise wegen dieses zunächst harzig ausfallende Zinndoppelsalz als Fraction *A*. Es sei bemerkt, dass man dasselbe durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, farblosen Nadeln erhalten kann. Aus den vom Zinndoppelsalz *A* getrennten salzsauren Laugen schied sich (zuweilen sehr bald, oft aber erst nach längerem Stehen) ein anderes Zinndoppelsalz als dichter, weisser, krystalliner Niederschlag ab, welcher als Fraction *B* bezeichnet werden möge, während endlich die keine Krystalle mehr absetzende Lauge unter der Bezeichnung *C* weiter unten behandelt werden soll.

Die Base des Zinndoppelsalzes *A* erhält man in üblicher Weise, indem zunächst das Zinn aus der heissen wässerigen Lösung — ich verwendete zum Lösen des aus 10 gr Benzolazophenetol gewonnenen Salzes circa 150 gr Wasser — durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Aus der heiss vom Schwefelzinn filtrirten Lösung krystallisirt das Chlorhydrat der Base schon ohne weitere Concentration beim Erkalten theilweise aus. Um eine vollständige Abscheidung zu erzielen, wurde der Umstand benützt, dass es in überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslich ist. Durch Zusatz von 30 ccm concentrirter Salzsäure erhält man einen dicken, weissen, voluminösen Niederschlag des Chlorhydrates, der scharf abgesogen, dann auf Thon und endlich im Vacuum neben Kali getrocknet wird, wenn man

das Chlorhydrat als solches aufbewahren will. Handelt es sich um die Gewinnung der freien Base, so versetzt man die kalte wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Kali; die zunächst in Form einer milchigen Trübung ausfallende Base setzt sich bei einigem Stehen in schönen, langen, feinen Nadeln ab. Zur Reinigung wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigt dann den Schmelzpunkt 79—80°. Das Chlorhydrat sowie die Base oxydiren sich in feuchtem Zustande leicht unter Violettfärbung; trocken sind sie ganz beständig.

Die Analyse der Base führte zur Formel $C_{14} H_{16} N_2 O$; sie enthält also zwei Wasserstoffatome mehr als der der Reduction unterworfene Azokörper $C_{14} H_{14} N_2 O$ und ist mithin ein Umlagerungsproduct seiner Hydrazoverbindung.

0·183 gr Substanz gaben 0·496 CO_2 und 0·122 gr $H_2 O$,
0·2186 » » » 24·6 ccm N bei 760 mm und 23°;

	gefunden	berechnet
C	73·87%	73·67%
H	7·43%	7·01%
N	12·67%	12·29%

Da die Base zwei Stickstoffatome enthält, so konnte sie zur Bildung des Chlorhydrates zwei oder nur ein Molecül Salzsäure fixiren; die Analyse des Chlorhydrates führte zur Formel $C_{14} H_{16} N_2 O . HCl$.

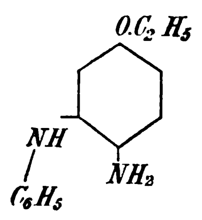
0·129 gr Substanz gaben 12·2 ccm N bei 760 mm und 20°,
0·118 » » » 0·066 gr $AgCl$;

	gefunden	berechnet
N	10·86%	10·55%
Cl	13·69%	13·36%.

Zur Charakterisirung der Base sei hinzugefügt, dass der anfänglich gefundene Schmelzpunkt durch sehr häufiges Umkrystallisiren auf 95° steigt. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Ligroin weniger leicht, aber noch immer beträchtlich löslich. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, schwach violett gefärbten Nadeln aus.

Diese Base entspricht in ihrer Zusammensetzung der von *Bohn* analysirten Base; auch der zuerst gefundene Schmelzpunkt stimmt mit *Bohn's* Angabe überein. Ebenso zeigt sie die charakteristische, von *Bohn* angegebene Reaction mit Eisenchlorid;

sie gibt in verdünnter salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine schöne rothe Färbung, die auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure in ein prächtiges dunkles Blau übergeht; auch wird sie, *Bohn's* Beschreibung entsprechend, von Platinchlorid oxydirt. Demnach halte ich sie für identisch mit der von *Bohn* zuerst dargestellten Verbindung und bezeichne sie im Folgenden als *Bohn*'sche Base. Sie ist das Hauptproduct der Reaction — man erhält von ihrem Chlorhydrat durchschnittlich aus 100 gr Benzolazophenetol 60 gr. Sie bildet den Hauptgegenstand meiner Untersuchung; in den folgenden Abschnitten II—IV wird gezeigt werden, dass ihr die von *Bohn* vermuthete Constitution des Aethoxydiphenylins nicht zukommen kann, dass sie überhaupt kein primäres Diamin und kein Diphenylderivat, sondern höchst wahrscheinlich ein Aethoxyamidodiphenylamin von folgender Constitution:



ist. Indem ich bezüglich der Begründung dieser Auffassung auf die folgenden Abschnitte verweise, sei hier zunächst mit der Schilderung der übrigen Producte fortgefahren, die bei der Reduction des Benzolazophenetols entstehen.

Die Base des Zinndoppelsalzes B.

Die wässerige Lösung des Zinndoppelsalzes wurde in der gewöhnlichen Weise entzinnt, die vom Schwefelzinn filtrirte Lösung im Kohlensäurestrom auf ein kleines Volum eingeengt. Da eine Krystallisation des Chlorhydrates nicht eintrat, wurde die Base mit Kali in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Der Aether hinterliess eine dunkelbraune, schmierige Substanz, die weder unzersetzt zu destilliren war, noch beim Uebergiessen mit starker Salzsäure Krystalle lieferte. Es wurde daher versucht, die Base durch Ueberführen in ein krystallisirbares Doppelsalz zu reinigen. Zu dem Zwecke erwies sich der krystallinische Niederschlag als geeignet, der — zunächst fast

schwarz gefärbt — beim Vermischen der salzsauren Lösung mit Quecksilberchlorid entstand. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle wurde das Quecksilberdoppelchlorid in schönen, glänzenden, wenn auch noch dunkel gefärbten Blättchen erhalten. Seine wässerige Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und aus dem Filtrate vom Quecksilbersulfid fiel nun auf Ammoniakzusatz die neue Base farblos und schön krystallinisch aus. Aus Ligroin, in welchem sie auch in der Wärme nicht gerade leicht löslich ist, krystallisirt sie sofort in prächtigen, farblosen Nadeln, ebenso aus verdünntem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 98—100°; die Analyse zeigte, dass hier ein Isomeres der *Bohn*'schen Base vorliegt.

0·136 gr Substanz gaben 0·368 CO_2, 0·088 H_2O,
0·135 » » » 14 ccm N bei 743 mm und 14°;

	gefunden	berechnet
C	73·79%	73·67%
H	7·19%	7·01%
N	11·92%	12·29%.

Die Base entspricht in ihrer Zusammensetzung der von *Bohn* analysirten Base, unterscheidet sich aber von der *Bohn*schen Base wesentlich dadurch, dass ihr salzsaures Salz auch in überschüssiger Salzsäure ziemlich löslich ist und daher beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure nicht so leicht gefällt wird.

Auch zeigt ihre salzsaure Lösung gegen Eisenchlorid ein durchaus anderes Verhalten; es tritt zunächst intensive Violettfärbung — auch in verdünnter Lösung — ein, auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure aber verschwindet die Färbung und die Lösung erscheint nur schwach grünlichgelb gefärbt. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die aus dem Zinnsalz A erhaltene Base — und nicht etwa diese — mit der von *Bohn* untersuchten Substanz identisch ist.

Sie entsteht nur in geringer Menge bei der Reduction, und da durch einen Unglücksfall noch ein grosser Theil des Rohproductes, in dem sie enthalten ist, verloren ging, so wurden schliesslich nur einige Decigramme der reinen Verbindung erhalten. Eine eingehende Untersuchung zur Erkennt-

niss ihrer Constitution musste daher einstweilen unterbleiben. Die Vermuthung liegt nahe, dass in ihr das eigentliche Aethoxydiphenylin:

C_2H_5O

NH_2

NH_2

vorliegen möchte, als welches *Bohn* das Hauptproduct der Reaction ansprach. Diese Vermuthung wird in der That durch das Verhalten der Base gegen salpetrige Säure gestützt, das freilich nur in Reagensglas-Versuchen, der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen, festgestellt wurde, aber so charakteristische Erscheinungen bietet, dass daraus wenigstens das Vorhandensein zweier diazotirbarer Amidgruppen mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann.

Es ist nämlich deutlich der Eintritt zweier Phasen bei dieser Reaction zu beobachten — im Einklange mit den Erscheinungen, welche in dem *Bayer*'schen Patent [1]) betreffs der Diazotirung von Benzidinbasen beschrieben werden. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit sehr wenig Natriumnitritlösung, so entsteht erst eine tief dunkelviolette Färbung; fährt man nun mit dem Zusatz von Natriumnitrit vorsichtig fort, so verschwindet diese schöne Färbung wieder, die Flüssigkeit wird immer lichter, und schliesslich hat man eine nur schwach gelb gefärbte Lösung, die das Verhalten einer normalen Diazolösung zeigt. Beim Kochen entwickelt sie reichlich Stickstoff unter Trübung, die vermuthlich durch die Abscheidung des entsprechenden Dioxykörpers verursacht wird.

Die Basen der salzsauren Laugen C.

Die Laugen, welche bei der Reduction von 40 gr Benzolazophenetol erhalten waren, wurden mit festem Kali stark alkalisch gemacht, so dass sich der grösste Theil der aus-

[1]) Ber. 23 *c*, S. 439.

geschiedenen Zinnoxyde löste, hierauf durch diese Flüssigkeit Wasserdampf durchgetrieben.

Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Kali die erhaltene ölige Flüssigkeit destillirt; sie ging zwischen 180° und 250° über. Die von der Wasserdampf-Destillation rückständige alkalische Flüssigkeit wurde ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt; das nach dem Verjagen des Aethers hinterbliebene Oel siedete von 250—300°.

Nach diesen Siedepunkts-Beobachtungen war zu vermuthen, dass in den so erhaltenen Destillaten ein Gemisch von Anilin und Phenetidin vorlag. Sie wurden vereinigt und mit Hilfe einer kleinen *Linnemann*'schen Colonne fractionirt. Das Gewicht des Gemisches betrug 9 gr und hieraus wurden die folgenden Fractionen erhalten:

a	180—190°	circa	2 gr,
b	190—210°	»	2 »
c	240—250°	»	4 »

Die Fraction a wurde als Anilin durch die Chlorkalkreaction, die Carbylaminreaction und durch Ueberführung in Acetanilid, das mit dem Schmelzpunkt 113° erhalten wurde, identificirt.

Die Fraction c erwies sich als Paraphenetidin durch folgende Feststellungen: das daraus gewonnene Chlorhydrat schmilzt nach dem Sublimiren bei 235° und gibt mit Chlorkalk eine rothbraune, mit Eisenchlorid eine tief violette Reaction; das mit Essigsäureanhydrid aus der Base dargestellte Acetylderivat zeigt den Schmelzpunkt 133—134° des Phenacetins und den geforderten Stickstoffgehalt.

0·188 Substanz gaben 13·2 ccm N bei 760 mm und 21°;

	gefunden	berechnet
N	7·98%	7·82%.

Durch die sichere Constatirung von Anilin und Phenetidin als Spaltungsproducten ist die Constitution:

$$C_6\,H_5\,N = N\,C_6\,H_4\,.\,O\,C_2\,H_5$$

für den Aethyläther des Oxyazobenzols erwiesen.



II.

Nachweis, dass die Bohn'sche Base die Reactionen eines Orthodiamins zeigt.

Bei Annahme der von *Bohn* seiner Base ertheilten Structurformel:

$$\begin{matrix} C_6H_3 \begin{matrix} -O-C_2H_5 \\ -NH_2 \end{matrix} \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix}$$

musste man durch Einwirkung von salpetriger Säure die Bildung einer Tetrazoverbindung erwarten; in der Erwartung eines solchen Reactionsverlaufes begann ich das Verhalten der Base bei der Diazotirung zu untersuchen, um durch Kochen der Tetrazolösung ein Aethyltrioxydiphenyl:

$$\begin{matrix} C_6H_3 \begin{matrix} -OC_2H_5 \\ -OH \end{matrix} \\ | \\ C_6H_4-OH \end{matrix}$$

zu gewinnen und dadurch einen Beweis für die vermuthete Constitution zu erbringen. Dass sich die Base normal diazotiren lässt, muss man auch aus der freilich sehr lakonischen Bemerkung von *Noelting* und *Werner* entnehmen, »dass sie keine direct ziehenden Farbstoffe liefert«; in dem Zusammenhang, in dem sich diese Bemerkung findet, kann man sie kaum anders deuten als so, dass zwar Azofarbstoffe daraus erhalten wurden, die aber Baumwolle nicht direct anfärben.

Ich war daher sehr überrascht, zu finden, dass sich die *Bohn*'sche Base überhaupt nicht normal diazotiren lässt, vielmehr nach Art der Orthodiamine ein Azimid liefert; diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für die in diesem Abschnitte zu beschreibenden Versuche, deren Verlauf dann zu einer ganz anderen Auffassung der *Bohn*'schen Base führte.

Azimid der Bohn'schen Base.

Bei meinen ersten Versuchen wandte ich natürlich, durch *Bohn*'s Auffassung geleitet, auf 1 Molecül der Base 2 Molecüle Nitrit an; als dann festgestellt war, dass die Base ihrer Haupt-

menge nach in ein Azimid übergeht, wurde bei späteren Darstellungen nur die von der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + NOOH = C_{14}H_{13}N_3O + 2H_2O$$

geforderte Menge Nitrit in Anwendung gebracht. Ich fand für die Gewinnung des nicht ganz leicht zu reinigenden Azimids das folgende Verfahren zweckmässig:

2 gr des salzsauren Salzes werden in 50 gr Wasser gelöst, dann etwas Salzsäure zugesetzt, wodurch Abscheidung des salzsauren Salzes eintritt. Zu diesem Brei wurde unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 6 cgr Natriumnitrit langsam zugefügt. Die Flüssigkeit wurde nicht, wie bei gewöhnlichen Diazotirungen, klar, vielmehr geht — indem das ganze Gemisch sich violett färbt — der ursprüngliche krystalline Niederschlag des Chlorhydrates in ein dunkelroth gefärbtes Harz über, welches sich nach einigem Stehen auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes absetzt. Dieses Harz löst sich leicht in Alkohol auf; die dunkelrothe alkoholische Lösung wurde mit ziemlich viel Wasser versetzt, wobei zunächst eine milchige Trübung eintritt. Nach einiger Zeit indessen findet man die Substanz in rothen Krystallblättchen abgeschieden, die noch mit einer dunklen Schmiere ziemlich stark verunreinigt sind. Um diese intensiv färbenden Verunreinigungen zu entfernen, erwies sich die Krystallisation aus einem Gemisch von viel Ligroin und wenig Benzol sehr geeignet, welches die Schmieren zurücklässt, die Azimidoverbindung aber in der Wärme ziemlich reichlich löst. Zur völligen Reinigung bedarf die auch jetzt noch schwach röthlich gefärbte Verbindung noch mehrfacher Krystallisationen, am besten aus verdünntem Alkohol. Der Farbstoff haftet ihr sehr hartnäckig an, schliesslich aber gelingt es doch, sie ganz farblos zu erhalten.

Die Analyse zeigte, dass der Körper die aus obiger Bildungsgleichung sich ergebende Formel $C_{14}H_{13}N_3O$ besitzt.

0·2028 gr Substanz gaben 0·5186 gr CO_2 und 0·1045 gr H_2O,
0·095 » » » 14·2 ccm N, bei 761 mm und 16°;

	gefunden	berechnet
C	69·74%	70·29%
H	5·72%	5·44%
N	17·45%	17·56%.

Die Analyse schliesst indessen die Möglichkeit nicht aus, dass die Verbindung aus zwei Molecülen der Base durch Einwirkung von zwei Molecülen salpetriger Säure sich bildet und etwa eine Formel wie:

$$\begin{array}{llll} C_6H_3 & \begin{array}{l} -OC_2H_5 \\ -N=N.NH- \end{array} & C_6H_3-OC_2H_5 \\ | & & | \\ C_6H_4 & -NH.N=N- & C_6H_4 \end{array}$$

besitzt. Es wurde daher noch eine Moleculargewichtsbestimmung der Verbindung nach der Gefriermethode in Eisessiglösung ausgeführt, deren Resultat:

p.	0·2571	l.	15·3	c.	0·3
p.	0·5363	l.	15·3	c.	0·59

gefunden		berechnet
1.	218	229
2.	232	

die einfachste Molecularformel $C_{14}H_{13}N_3O$ sicherstellt.

Diese durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die *Bohn*'sche Base entstehende Verbindung schmilzt bei 108°, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin weniger leicht löslich; besonders schön erhält man sie durch Krystallisation aus Eisessig in glasglänzenden, durchsichtigen, rechteckigen Tafeln. Sie besitzt schwach basischen Charakter, löst sich in concentrirter Salzsäure zu einer farblosen Lösung, aus der sie durch Verdünnung mit Wasser wieder unverändert ausfällt. Aus der salzsauren Lösung fällt Goldchlorid ein schönes krystallines, gelbes Doppelchlorid.

Die Farblosigkeit der Verbindung, ihr schwach basischer Charakter und ihre Zusammensetzung führen dazu, sie als zur Classe der Azimide gehörig zu betrachten. Hiezu kommt als wichtiges Argument noch ihre ausserordentliche Beständigkeit; kleinere Mengen der Substanz lassen sich ohne jede Veränderung bei hoher Temperatur im Reagensglas destilliren.

Weitere Belege für die Azimidnatur der Verbindung liefert das im nächsten Abschnitt zu schildernde Verhalten gegen Jodmethyl, ferner der Umstand, dass auch in anderen Reactionen

die *Bohn*'sche Base sich wie ein Orthodiamin verhält. Mit der Zusammensetzung $C_{14} H_{13} N_3 O$ würde allenfalls noch die Formel einer »inneren Amidoazoverbindung«, wie:

$$\begin{array}{l} C_6 H_3 \begin{array}{l} - O \,.\, C_2 H_5 \\ - N \end{array} \\ \vdots \qquad \quad \| \\ C_6 H_3 \begin{array}{l} - N \\ - NH_2 \end{array} \end{array}$$

im Einklange stehen; eine solche Verbindung indessen würde vermuthlich an sich schon gefärbt sein und jedenfalls intensiv gefärbte Salze liefern.

Nach diesem Befunde musste die oben citirte Angabe von *Noelting* und *Werner*, wonach aus der *Bohn*'schen Base Azofarbstoffe erhältlich sind, sehr befremdlich erscheinen und bedurfte einer Prüfung. Wenn die Base in ein Azimid übergeht — d. h. also, wenn die ursprünglich wohl entstehende Diazoverbindung ein inneres Anhydrid liefert — so ist nicht einzusehen, woher der für die Bildung von Azofarbstoffen nothwendige Paarling kommen soll. Ich vermuthete, dass *Noelting* und *Werner* eine etwas verunreinigte Base, der vielleicht geringe Mengen von Anilin und Phenetidin anhaften mochten, in Händen hatten, und wiederholte den Diazotirungsversuch mit einer sehr häufig umkrystallisirten und daher unzweifelhaft reinen Substanzprobe. Hiebei zeigte sich, dass in der That die von dem rohen Azimid abfiltrirte Lösung noch die Eigenschaften einer Diazolösung besitzt. Sie entwickelt beim Kochen Stickstoff und gibt beim Vermischen mit alkalischer α-Naphtollösung noch sehr deutliche Rothfärbung. Es ergibt sich hieraus, dass die *Bohn*'sche Base bei der Einwirkung von salpetriger Säure nicht vollständig in das Azimid übergeführt wird, sondern zum Theil — wenn auch wohl nur zum sehr geringen Theil — eine Diazoverbindung liefert.

Methenylverbindung der Bohn'schen Base.

Die im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen mussten zu Versuchen anregen, ob auch in anderen Reactionen die *Bohn*'sche Base sich wie ein Orthodiamin verhält. In dieser Richtung war zunächst das Verhalten gegen organische Säuren



beziehungsweise deren Anhydride zu prüfen, durch deren Einwirkung die Bildung von Anhydroverbindungen zu erwarten war. Der mit Ameisensäure angestellte, im Folgenden zu beschreibende Versuch lieferte sofort eine Bestätigung dieser Erwartung.

2 gr der *Bohn*'schen Base wurden mit 20 gr wasserfreier Ameisensäure durch 3 Stunden unter Rückfluss zum Kochen erhitzt. Als die Lösung sodann in Wasser gegossen wurde, zeigte sich sofort, dass hier nicht ein Formylderivat, das ja indifferente Natur zeigen müsste, gebildet war, sondern eine deutlich ausgesprochene Base. Die Lösung blieb nämlich klar und wurde erst auf Zusatz von überschüssiger Soda milchig getrübt. Die in dieser Weise abgeschiedene Base wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das nach längerem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung erwies sich als sehr zweckmässig die Verwandlung in das Nitrat, welches in salpetersäurehältigem Wasser schwer löslich ist und gut krystallisirt. Die Base wird zunächst durch möglichst wenig salzsäurehältiges Wasser in Lösung gebracht, und diese Lösung mit etwa 5 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt. Nach kurzem Stehen ist das salpetersaure Salz abgeschieden; man löst es nochmals in wenig heissem Wasser, entfärbt diese Lösung durch Thierkohle und versetzt die von der Thierkohle filtrirte Lösung nach dem Erkalten wieder mit verdünnter Salpetersäure; nun scheidet sich das Nitrat in prächtigen, nur schwach röthlich gefärbten Nadeln ab. Durch Zersetzung desselben mit Soda, Ausäthern und Verdunsten des Aethers erhält man die reine Base, die nun aus Ligroin umkrystallisirt wird.

Die Analyse zeigte, dass die Reaction in der erwarteten Weise verlaufen war, und zwar nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + HCOOH = 2H_2O + C_{15}H_{14}N_2O.$$

0·198 gr Substanz gaben 0·55 gr CO_2 und 0·105 gr H_2O,
0·293 » » » 30·4 ccm N, bei 756 mm und 22°;

	gefunden	berechnet
C	75·75%	75·63%
H	5·88%	5·88%
N	11·68%	11·76%.

Die Methenylverbindung krystallisirt in derben, farblosen Tafeln, schmilzt bei 77—78° und ist in Aether und Weingeist leicht, in Ligroin weniger leicht löslich.

Die verdünnte salzsaure Lösung gibt mit Quecksilberchlorid einen dichten, weissen, voluminösen Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, aus kleinen Nadeln besteht, mit Platinchlorid einen harzigen, braunen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure ist die Base ganz ungefärbt löslich.

Aethenylverbindung der Bohn'schen Base.

In ganz analoger Weise erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *Bohn*'sche Base die entsprechende Aethenylverbindung. Der Versuch verlief durchaus ähnlich der eben ausführlich besprochenen Darstellung der Methenylverbindung. Die Aethenylbase selbst wurde nicht krystallisirt, sondern nur ölig erhalten; daher wurde zur analytischen Bestätigung das wieder in hübschen, derben Nadeln aus der salpetersauren Lösung krystallisirende Nitrat verwendet, welches sich nach der Formel $C_{16} H_{16} N_2 O . HNO_3$ zusammengesetzt erwies.

0·166 gr Substanz gaben 20 ccm N, bei 754 mm und 22°;

	gefunden	berechnet
N	13·53%	13·33%.

Schwefelkohlenstoffderivat der Bohn'schen Base.

Auf Orthodiamine wirkt Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Verbindungen ein, welche die Gruppe:

$$\begin{matrix} -NH \\ -NH \end{matrix}\!> CS \text{ beziehungsweise } \begin{matrix} -N \\ -N \end{matrix}\!\geqslant C.SH$$

enthalten. Das im Folgenden zu beschreibende Einwirkungsproduct von Schwefelkohlenstoff auf die *Bohn*'sche Base entspricht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung durchaus dieser Körpergruppe.

Löst man 2 dcgr der Base in 5 ccm Alkohol, fügt 5 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu und erhitzt 6 Stunden unter Rückfluss, so scheiden sich beträchtliche Mengen des unter Schwefelwasserstoffentwicklung gebildeten Reactionsproductes schon beim Erkalten der Mischung in Form von langen, seidenglänzenden, asbestähnlichen Nadeln ab. Um bessere Ausbeute



zu erzielen, wurde zunächst der überschüssige Schwefelkohlenstoff verjagt, dann der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt Das so erhaltene Product, das in quantitativer Ausbeute entsteht, wurde der Analyse unterworfen, welche die von der Bildungsgleichung:

$$C_{14} H_{16} N_2 O + CS_2 = H_2 S + C_{15} H_{14} N_2 OS$$

geforderte Zusammensetzung erwies.

0·1238 gr Substanz gaben 11·2 ccm N, bei 752 mm und 22°
1·127 » » » 0·1115 $SO_4 Ba$;

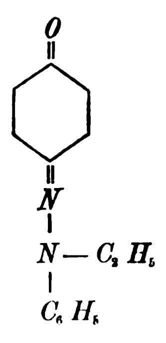
	gefunden	berechnet
N	10·14%	10·36%,
S	12·05%	11·84%.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, biegsamen Nadeln, schmilzt bei 229° und wird von Alkohol selbst in der Wärme nicht reichlich gelöst. Sie besitzt saure Natur, löst sich daher in verdünnter Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

III.

Die Constitution der Bohn'schen Base.

Nachdem durch die Constatirung des Auftretens von Anilin und Phenetidin bei der Reduction des Oxyazobenzoläthyläthers die Constitutionsformel:



ausgeschlossen, und die Formel:

$$OC_2H_5$$

$$N$$
$$\|$$
$$N$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

erwiesen war, konnte von den auf Seite 5 der Einleitung als möglich entwickelten Reductionsproducten für die *Bohn*'sche Base nur noch die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \begin{array}{l} -OC_2H_5 \\ -NH_2 \end{array} \\ \ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{array}$$

in Betracht kommen, wenn man jene Base überhaupt als ein Diphenylderivat auffassen wollte. In Anbetracht ferner der im vorigen Abschnitte geschilderten, die orthodiaminähnliche Constitution der Base erweisenden Versuche kann man kaum mehr an die in der Formel:

C_2H_5O — NH_2 — NH_2

ausgedrückte Stellung der beiden Amidgruppen denken. Die Orthodiaminnatur der Base würde sich indessen allenfalls bei folgender Stellung der Amidgruppen verstehen lassen:

C_2H_5O — NH_2 — NH_2 ,

welche der Peristellung der Naphtalinreihe entspricht und in der Naphtalingruppe bekanntlich zur Bildung von Anhydroverbindungen befähigt.

Allein zur Zeit meiner Versuche wurde das Orthodiamidodiphenyl von *Täuber*[1]) entdeckt. Diese Verbindung nun:

NH_2
NH_2

lässt sich, den Angaben dieses Autors gemäss, vollkommen normal in eine Tetrazoverbindung überführen, liefert demnach durch Einwirkung von salpetriger Säure kein Azimid; ebensowenig erhielt *Täuber* durch Kochen mit Eisessig eine Anhydroverbindung, sondern vielmehr ein Diacetylderivat. Das Orthodiamidodiphenyl verhält sich demnach durchaus abweichend von der *Bohn*'schen Base. Es musste daher höchst zweifelhaft erscheinen, ob letztere überhaupt als ein Diamidoderivat des Diphenyls anzusprechen sei, und diese Zweifel wurden noch bestärkt durch gewisse Beobachtungen über das Verhalten des aus der *Bohn*'schen Base erhaltenen Azimids, die im Folgenden mitgetheilt werden mögen.

Fasst man nämlich die *Bohn*'sche Base als ein Diamidoderivat des Diphenyls auf, so besässe die Azimidoverbindung folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6 H_3 \begin{array}{l} -O \,.\, C_2 H_5 \\ -NH \end{array} \!\!\searrow \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N, \\ C_6 H_4 - \;\; N \nearrow \end{array}$$

enthielte demnach an der Azimidgruppe noch ein Wasserstoffatom. Nach den über solche Verbindungen vorliegenden Angaben, die namentlich von *Zincke* und *Artzberger*[2]) und *Noelting*[3]) herrühren, musste sich nun die Gegenwart eines solchen Wasserstoffatoms durch Löslichkeit in Alkalien, Bildung eines Silbersalzes und Acetylirbarkeit documentiren. Alle diese Eigenschaften

---

[1]) *Täuber*, Ber. 1891, S. 197.

[2]) *Zincke* und *Artzberger*, Annalen 249, S. 350.

[3]) *Noelting* und *Abt*, Ber. 20 : 2999.

zeigt meine Azimidverbindung nicht: sie löst sich nicht in Alkalien, sie gibt in alkoholischer Lösung keinen Niederschlag mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung, sie bleibt ferner beim Erwärmen mit Acetylchlorid unverändert. Als 1 degr des Azimids mit 2 gr Acetylchlorid 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt wurden, darauf das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt und der dickflüssige, von einzelnen Krystallgruppen durchsetzte Rückstand in Ligroin gelöst wurde, schieden sich zwar neben den charakteristischen tafelförmigen Krystallen des Azimids einige farblose, stark glänzende Nadeln von anderem Aussehen ab, die aber nach ganz kurzem Liegen an der Luft ihren Glanz verloren und nun auch in ihrer Form und ihrem Schmelzpunkte sich als ganz unverändertes Azimid erwiesen. Jene nadelförmigen Krystalle dürften demnach nichts Anderes als eine lockere Verbindung des Azimids mit Salzsäure repräsentiren.

Diese qualitativen Versuche mussten es durch ihren negativen Verlauf sehr unwahrscheinlich machen, dass das fragliche Azimid zur Gruppe der secundären Azimide gehörte; vielmehr sprechen sie dafür, dass hier ein tertiäres Azimid, d. h. eine Verbindung mit der Gruppe:

$$\begin{matrix} -N < {R \atop N} \\ -N \!\!\!\!= \end{matrix}$$

vorliegt. Eine positive Entscheidung war nun durch die Untersuchung des Verhaltens gegen Jodmethyl zu erwarten. Enthielt das Azimid $C_{14}H_{13}N_3O$ noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom, so müsste dasselbe bei der Einwirkung von Jodmethyl zunächst durch eine Methylgruppe ersetzt werden, und darauf Jodmethyl zur Bildung einer Azammoniumverbindung fixirt werden:

$$C_{14}H_{12}O:N_3H + 2\,CH_3J = C_{14}H_{12}O:N_3CH_3\,.\,CH_3J + HJ;$$

besass es dagegen die Constitution eines tertiären Azimids, so musste schon die Addition von **einem** Molecül Jodmethyl zur Bildung einer Azammoniumverbindung genügen:

$$C_{14}H_{13}O:N_3 + CH_3J = C_{14}H_{13}O:N_3\,.\,CH_3J.$$

Als 1 gr der Azimidoverbindung mit 10 gr Jodmethyl im geschlossenen Rohr durch 3 Stunden auf 100° erhitzt, sodann

der Rohrinhalt, welcher theils schon aus goldgelben Nadeln bestand, zur Verjagung des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft wurde, hinterblieb eine gelbe Masse, die sich in heissem Wasser leicht löste. Die filtrirte und darauf auf circa 5 ccm eingeengte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von langen, goldgelb glänzenden Nadeln. Die im Vacuum getrocknete Verbindung zeigte einen Jodgehalt, welcher der zweiten oben discutirten Möglichkeit — tertiäres Azimid — entsprach.

0·3088 gr Substanz gaben 0·192 gr Jodsilber;

	gefunden	berechnet
J	33·61 %	33·33 %.

Die Verbindung zeigt in allen Stücken das Verhalten eines Azammoniumjodides. Aus ihrer Lösung wird durch Kali nicht etwa eine Base, sondern vielmehr das unveränderte Jodid abgeschieden. Dagegen erhält man durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Lösung, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und Schwermetallsalze, wie Eisen- und Kupfervitriol, fällt.

Wenn nun auch obige Jodbestimmung für die tertiäre Natur des Azimids sprach, so war durch die quantitative Analyse in diesem Falle eine sichere Entscheidung doch nicht ganz leicht zu treffen, denn das aus einem secundären Azimid zu erwartende Azammoniumjodid $C_{15}H_{18}ON_3J$ würde einen ziemlich naheliegenden Jodgehalt — 32·07 % — aufweisen, und auch der Percentgehalt an den übrigen Elementen liegt für beide Möglichkeiten so nahe, dass eine analytische Entscheidung des Problems nicht gerade aussichtsvoll erschien; viel eher liess sich auf dem folgenden Wege eine rasche und definitive Entscheidung erwarten.

Solche Azammoniumjodide spalten bekanntlich beim Erhitzen ein Molecül Jodmethyl ab, um in tertiäre Azimide überzugehen. War nun mein Azimid von vorneherein eine tertiäre Verbindung, so musste durch diese Spaltung die ursprüngliche Substanz regenerirt werden; enthielt es dagegen noch ein vertretbares Wasserstoffatom, so musste ein Methylderivat der ursprünglichen Verbindung entstehen. Um auf diesem Wege die Frage zum Austrage zu bringen, wurden 1½ gr des Jodids in einer recht-

winkelig gebogenen Glasröhre, die an dem einen Ende behufs Aufnahme der Substanz zu einer Kugel aufgeblasen war, auf 190° erhitzt. Nach dem Schmelzen der Substanz war eine ziemlich reichliche Gasentwicklung durch das Entweichen des Jodmethyls zu bemerken. Nachdem jene Temperatur ungefähr durch eine Stunde constant gehalten war, wurde die Glaskugel mit dem Rückstande abgesprengt, und letzterer mit kochendem Ligroin ausgezogen. Aus der Ligroinlösung kam nun nach dem Erkalten und theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels die Azimidoverbindung in ihrer charakteristischen Krystallform heraus Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol hatte sie den Schmelzpunkt 108°. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung des ursprünglichen Azimids, während ein methylirtes Azimid den Gehalt von 16·53% N verlangt.

0·1388 gr Substanz gaben 22·1 ccm N, bei 751 mm und 23°;

	gefunden	berechnet
N	17·72%	17·56%.

Eine kleine Menge des Erhitzungsproductes, das beim Behandeln mit kochendem Ligroin nicht in Lösung ging, erwies sich als unverändertes Azammoniumjodid durch Löslichkeit in Wasser, Fällbarkeit mit Kali und Jodgehalt. Die Spaltung war mithin nicht ganz vollständig verlaufen.

Hiernach darf man mit Sicherheit schliessen, dass jene Azimidoverbindung überhaupt kein vertretbares Wasserstoffatom, und demnach nicht die Gruppe:

$$\begin{matrix} -NH \searrow \\ -N \nearrow \end{matrix} N,$$

sondern vielmehr die Gruppe:

$$\begin{matrix} -N < {R \atop N} \\ -N \nearrow \end{matrix}$$

enthält. Sie konnte demnach nicht aus einer Base mit zwei primären Amidgruppen, sondern musste aus einer Base entstanden sein, deren Molecül eine Imid- und eine Amidgruppe enthält.

Wie konnte eine solche Base durch Umlagerung einer Hydrazoverbindung entstehen? Wir werden behufs Erörterung

dieser Möglichkeit am besten zunächst den einfachsten Fall, denjenigen des Hydrazobenzols, discutiren.

Die bekannte Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix} \dashrightarrow \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

kann man sich so verlaufend vorstellen, dass aus jedem Benzolkern je ein Wasserstoffatom an die zu demselben Kerne gehörige Imidgruppe wandert, demzufolge sich die beiden Imidgruppen von einander trennen, und andererseits die Phenylreste an den vom Wasserstoff nun befreiten Stellen sich miteinander vereinigen:

$$\begin{matrix} H-C_6H_4.NH \\ | \\ H-C_6H_4.NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4-NHH \\ | \\ C_6H_4-NHH \end{matrix}$$

Träte nun diese Wanderung des Wasserstoffatomes nur in einem Benzolkerne ein, so würde die zugehörige Imidgruppe wieder in Amid verwandelt, müsste sich von der zweiten Imidgruppe ebenfalls trennen, und letztere könnte nun mit der am Stickstoff freien Valenz in die offene Stelle des Benzolkernes eingreifen:

$$\begin{matrix} H.C_6H_4.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.NH.H \\ \diagdown \\ C_6H_5.NH. \end{matrix}$$

So könnte — gewissermassen durch eine »halbe Benzidinumlagerung« — aus dem Hydrazobenzol eine Base mit einer Amid- und einer Imidgruppe (Amidodiphenylamin) entstehen.

Ob eine solche Umwandlung beim Hydrazobenzol selbst möglich ist, wäre zum Gegenstande besonderer Versuche zu machen. In unserem Falle aber sehen wir aus der Hydrazoverbindung:

$$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$$

thatsächlich eine Base hervorgehen, welche zweifellos eine Amid- und eine Imidgruppe enthält. Wenden wir nun obigen Erklärungsversuch auf diesen Fall an, so haben wir, da die beiden Hälften des Moleculs ungleich sind, zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

$$\begin{array}{c} (C_2 H_5 . O) C_6 H_4 . NH \\ | \\ H . C_6 H_4 NH \end{array} = \begin{array}{c} (C_2 H_5 O) C_6 H_4 NH \\ C_6 H_4 NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H . (C_2 H_5 O) C_6 H_3 . NH \\ | \\ C_6 H_5 . NH \end{array} = \begin{array}{c} (C_2 H_5 O) C_6 H_3 . NH_2 \\ C_6 H_5 . NH \end{array}$$

In Rücksicht auf die Orthodiaminnatur der gewonnenen Base wären ferner diese möglichen Reactionsproducte bezüglich der Stellung der Imid- und Amidgruppe in folgender Weise — als Derivate des Orthoamidodiphenylamins — zu formuliren:

I — $O.C_2H_5$, NH, NH_2

II — OC_2H_5, NH, NH_2

Mit diesen beiden Formeln würde das Verhalten der *Bohn*schen Base — so weit es bis jetzt betrachtet wurde — in jeder Weise harmoniren. Es erklärt sich, warum die Base nur ein Molecül Salzsäure zur Salzbildung fixirt; es erklärt sich, warum sie wie ein Orthodiamin fungirt, denn sie ist ja nichts Anderes als ein Derivat des Orthophenylendiamins; es erklärt sich endlich die tertiäre Natur der entsprechenden Azimidoverbindung:

C_2H_5O, N, N, N beziehungsweise OC_2H_5, N, N, N.

Durch diese Erwägungen wurden meine weiteren Versuche bestimmt. Es handelte sich erstens darum, das Verhalten der *Bohn*'schen Base weiter speciell darauf hin zu prüfen, ob es dem typischen Verhalten des Orthoamidodiphenylamins und ähnlicher Basen entspricht. Die hiefür beweisenden Versuche sind in dem folgenden Abschnitte IV beschrieben. Es handelte sich zweitens darum, durch synthetische Reactionen, die über die Constitution der durch sie gebildeten Producte keinen Zweifel lassen, Verbindungen herzustellen, welche den oben gegebenen Formeln entsprechen, und sie mit der *Bohn*'schen Base zu vergleichen; über derartige Versuche vergleiche Abschnitt V.

IV.

Anwendung der typischen Reactionen des Orthoamidodiphenylamins auf die Bohn'sche Base.

In der letzten Zeit haben gerade die Basen vom Typus des Orthoamidodiphenylamins durch eine Anzahl interessanter Arbeiten von *O. N. Witt* [1]), *O. Fischer* und *Sieder* [2]), *Kehrmann* und *Messinger* [3]) eine schärfere Charakterisirung erfahren. Durch diese Untersuchungen sind charakteristische Reactionen aufgefunden worden, deren Anwendung sehr geeignet zur weiteren Prüfung der Frage erschien, ob die *Bohn*'sche Base in die bezeichnete Gruppe hineingehört.

O. Fischer und *Sieder* fanden, dass durch Einwirkung von Aldehyden dihydrirte Anhydrobasen entstehen:

$$C_6H_4\begin{cases}NH(R)\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}C{=}O\\|\;\;-H\\R\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}N(R)\\N(H)\end{cases}\!\!>C(R)-H + H_2O.$$

---

[1]) *O. N. Witt*, Ber. 20, S. 1185.
[2]) *O. Fischer* und *Sieder*, Ber. 23, S. 3800.
[3]) *Kehrmann* und *Messinger*, Ber. 24, S. 1239.

O. Fischer gewann ferner durch Condensation mit Benzoin Dihydrochinoxaline, welche in freiem Zustande prächtige Fluorescenz zeigen und lebhaft gefärbte Salze geben, z. B.:

$$CH_3-C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH\\ \;|\\ C_7H_7\end{cases}+\begin{array}{l}CO.C_6H_5\\ |\\ CH(OH).C_6H_5\end{array}=$$

$$CH_3-C_6H_3\begin{cases}N=C-C_6H_5\\ \quad\;\;|\\ N-CH-C_6H_5\\ |\\ C_7H_7\end{cases}+2H_2O.$$

Kehrmann und *Messinger* endlich zeigten, dass Benzil auf solche Basen unter Bildung von Azoniumverbindungen reagirt, die ebenfalls charakteristische Farbenerscheinungen liefern:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH\\ \;|\\ C_6H_5\end{cases}+\begin{array}{l}CO.C_6H_5\\ CO.C_6H_5\end{array}=$$

$$H_2O+C_6H_4\begin{cases}N=C.C_6H_5\\ \quad\;\;|\\ N=C.C_6H_5\\ /\;\;\backslash\\ C_6H_5\;\;OH.\end{cases}$$

Auf den folgenden Seiten berichte ich über die Ergebnisse, welche ich erzielte, als ich die *Bohn*'sche Base denselben Reactionen unterwarf. Es wird daraus ersichtlich sein, dass die *Bohn*'sche Base in allen Stücken das Verhalten der von den genannten Autoren untersuchten Basen zeigt.

Einwirkung von Benzaldehyd auf die Bohn'sche Base.

0·5 gr Base und 0·35 gr Benzaldehyd wurden mit 3 ccm Alkohol vermengt und auf dem Wasserbade erwärmt. Wie stets die Lösungen der leicht oxydirbaren Base, so ist auch

diese Mischung zunächst violettroth gefärbt. Man erkennt den Eintritt der Reaction daran, dass bald ein Farbenumschlag in ein dunkles Orange erfolgt. Das Erwärmen wurde eine halbe Stunde fortgesetzt; darauf wurden etwa 20 ccm Alkohol zugefügt und diese alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus der filtrirten, nunmehr bedeutend weniger gefärbten Lösung fiel das Reactionsproduct auf Wasserzusatz zunächst milchig aus, setzte sich aber nach einigem Stehen in nadelförmigen, schwach gelblichen Krystallen ab. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von viel Ligroin und wenig Benzol zeigte es den Schmelzpunkt 150—152°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass es — entsprechend der von *O. Fischer* und *Sieder* untersuchten Verbindung — nach der Gleichung:

$$C_{14} H_{16} N_2 O + C_6 H_5 . COH = H_2 O + C_{21} H_{19} N_2 O$$

entstanden war.

0·1298 gr Substanz gaben 10·5 ccm N, bei 755 mm und 22°;

	gefunden	berechnet
N	9·10%	8·86%.

Die Benzylidenbase ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, ebenso in verdünnter Salzsäure; das Chlorhydrat krystallisirt in langen, farblosen Nadeln; seine stark verdünnte Lösung zeigt eine schöne, blauviolette Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base fast ohne Färbung auf.

Einwirkung von Benzoin auf die Bohn'sche Base.

2 gr Base wurden mit 2·5 gr Benzoin in einem zuerst mit Kohlensäure gefüllten, dann zugeschmolzenen Rohr auf 180° durch 10 Stunden erhitzt. Der Rohrinhalt wurde genau in derselben Weise verarbeitet, wie es *O. Fischer* für den Versuch mit Amidoditolylamin und Benzoin angibt; die dabei beobachteten Erscheinungen entsprechen genau *O. Fischer's* Schilderung. Als ich die ätherische Lösung des Reactionsgemisches zunächst mit einem Gemenge von zwei Theilen concentrirter Salzsäure und einem Theile Wasser schüttelte, wurde die gebildete Base mit tiefrother Farbe von der starken Salzsäure aufgenommen.

Als nun die salzsaure Lösung reichlich mit Wasser verdünnt wurde, schied sich in Folge der Dissociation des Chlorhydrates die Base wieder als gelber Niederschlag ab. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt und hinterblieb beim Verdunsten des Aethers zunächst als dunkle, harzige Masse; als aber die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht wurde, schied sie sich aus der nun rein gelben Lösung in kleinen Kryställchen ab. Noch hübscher resultirt sie durch Krystallisation aus Ligroin, woraus sie in kleinen, rosettenförmig gruppirten Prismen anschoss. Die Analyse bestätigte, dass hier ein Dihydrochinoxalin — gebildet nach der Gleichung:

$$C_{14} H_{16} N_2 O + C_{14} H_{12} O_2 = C_{28} H_{24} N_2 O + 2 H_2 O$$

— vorliegt.

0·196 gr Substanz gaben 12·8 ccm N, bei 751 mm und 24°,
0·163 » » » 0·4974 gr CO_2 und 0·089 H_2O;

	gefunden	berechnet
C	83·18%	83·16%
H	6·06%	5·94%
N	7·23%	6·93%.

Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 126—128°, ist in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroin weniger leicht löslich.

Sie zeigt das typische Verhalten der Dihydrochinoxaline; in verdünnter alkoholischer Lösung fluorescirt sie prächtig gelbgrün; die concentrirte alkoholische Lösung, mit Salzsäure versetzt, nimmt tiefe Rothfärbung an, die beim Verdünnen wieder verschwindet.

Einwirkung von Benzil auf die Bohn'sche Base.

Vermischt man die beiden Lösungen von 1 gr Base und 1 gr Benzil in je 10 ccm Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, so tritt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ein Farbenumschlag der Lösung aus intensivem Roth in ein dunkles Orange ein. Nach vierstündigem Erhitzen wurde die Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Dadurch entstand ein schmutzig-

grauer Niederschlag, der in Alkohol gelöst wurde. Aus der mit Thierkohle gekochten alkoholischen Lösung schied sich während des Erkaltens das Reactionsproduct in kleinen, gelben, tafelförmigen Krystallen ab. Die Analyse zeigte, dass es — entsprechend den von *Kehrmann* und *Messinger* untersuchten Verbindungen — nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}N_2O + C_{14}H_{10}O_2 = H_2O + C_{28}H_{24}N_2O_2$$

gebildet war.

0·206 gr Substanz gaben 12 ccm N, bei 757 mm und 26°,
0·183 » » » 0·538 CO_2 und 0·0996 H_2O;

	gefunden	berechnet
C	80·16%	80·00%
H	6·04%	5·71%
N	6·43%	6·60%.

Die Verbindung beginnt bei 158° zu sintern, schmilzt dann bei 162—165°; sie ist in Alkohol mässig, in Benzol, Aether leicht, in Ligroin schwer löslich.

Sie zeigt durchaus das Verhalten der Azoniumbasen: ausgeprägte Basicität, Fluorescenz der freien Base, Nichtfluorescenz in saurer Lösung. Ihre verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt prächtig grünlichgelb, auf Zusatz von Salzsäure aber verschwindet die Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit orangerother Farbe, ebenso in concentrirter Salpetersäure, in concentrirter Schwefelsäure dagegen mit tief himbeerrother Farbe; beim Verdünnen der Lösungen tritt Umschlag der Farbe ein und man erhält goldgelbe Lösungen.

Mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid gibt die alkoholische, mit verdünnter Salzsäure versetzte Lösung der Substanz intensiv kanariengelbe Niederschläge, von denen ersterer aus deutlichen Prismen besteht.

Nach den Versuchen von *O. Fischer* und *Busch* musste dieselbe Azoniumbase sich auch aus dem oben beschriebenen, durch Einwirkung von Benzoin erhaltenen Dihydrochinoxalin durch Oxydation erhalten lassen. Es wurde daher eine concentrirte alkoholische Lösung jenes Dihydrochinoxalins mit einer concentrirten Eisenchloridlösung in der Siedhitze zusammengebracht; es entstand sofort eine Trübung und nach kurzem

Stehen auf dem Wasserbade war ein dichter Brei von gelben Nädelchen — ein Eisendoppelchlorid der Azoniumbase — ausgeschieden. Letzteres wurde abgesaugt und mit Natronlauge digerirt, die freie Base darauf mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde eine Substanz erhalten, die sich als durchaus identisch mit der aus Benzil und *Bohn*'scher Base erhaltenen Verbindung durch die himbeerrothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, den Schmelzpunkt 162—165° und jene charakteristische grünlichgelbe Fluorescenz der verdünnten alkoholischen Lösung erwies.

V.

Versuche zur Gewinnung der Bohn'schen Base auf anderem Wege.

Die im vorigen Abschnitte mitgetheilten Versuche zeigen, dass die *Bohn*'sche Base sich in allen Stücken dem Orthoamidodiphenylamin und ähnlichen Basen durchaus analog verhält; es kann demnach kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass sie in die Gruppe dieser Basen hineingehört. Um nun zwischen den beiden, Seite 29 als möglich hingestellten Formeln:

OC_2H_5 — NH — NH_2 (I) OC_2H_5 — NH — NH_2 (II)

eine Auswahl zu treffen, schien es am zweckmässigsten, eine Verbindung auf anderem Wege darzustellen, welcher ihrer Bildungsweise zufolge sicher eine der beiden Formen zukommen musste. Zu einer der Formel I entsprechenden Base kann man

nun leicht durch Einwirkung von Orthobromnitrobenzol auf Paraphenetidin:

$$C_6H_4(OC_2H_5)(NH_2) + C_6H_4(Br)(NO_2) = HBr + C_6H_4(O.C_2H_5)-NH-C_6H_4(NO_2)$$

und Reduction des so gewonnenen Nitrophenylphenetidins gelangen.

Orthonitrophenyl-Paraphenetidin.

1 gr Orthobromnitrobenzol wurde mit 1½ gr Phenetidin und ebensoviel Alkohol im geschlossenen Rohr durch 3 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt — eine braune, dickflüssige Masse — wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Phenetidin mit etwa 100 gr Wasser, dem 5 gr concentrirte Salzsäure zugefügt waren, digerirt. Als er nunmehr in heissem Alkohol gelöst wurde, schieden sich beim Erkalten der mit Thierkohle behandelten Lösung prächtige orangegelbe, prismatische Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 87° schmolzen und den der gewünschten Nitroverbindung entsprechenden Stickstoffgehalt zeigten:

0·2056 gr Substanz gaben 20·3 ccm N, bei 756 mm und 26°:

	gefunden	berechnet
N	10·88%	10·87%.

Orthoamidophenyl-Paraphenetidin.

$$\begin{matrix} C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4(O.C_2H_5)-NH-C_6H_4(NH_2) + 2H_2O.$$

Die Reduction der eben beschriebenen Nitroverbindung verlief unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure sehr leicht. Auf 1 gr wurden 15 ccm einer Lösung von 40 gr Zinnchlorür in 100 ccm 38%iger Salzsäure verwendet. Nach beendigter Reduction schied sich beim Erkalten — ganz ebenso wie bei der Reduction des Benzolazophenetols — ein harziges Zinndoppelsalz aus; dasselbe wurde in verdünnter Lösung entzinnt, die vom Schwefelzinn filtrirte Lösung schied nach genügendem Einengen auf Zusatz von concentrirter Salzsäure reichliche Mengen eines Chlorhydrates aus; die daraus mit Natron in Freiheit gesetzte Base wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen des Amidophenylphenetidins:

0·204 gr Substanz gaben 22 ccm *N*, bei 753 mm und 21°;

	gefunden	berechnet
N	12·27%	12·29%.

Die so gewonnene Verbindung zeigt mit der *Bohn*'schen Base die grösste Aehnlichkeit. Wie diese, krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen, meist schwach violett gefärbten Nadeln. Sie schmilzt wie die *Bohn*'sche Base bei 95°. Auch wird ihr salzsaures Salz aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure mit grösster Leichtigkeit gefällt. Dagegen verhält sie sich abweichend von der *Bohn*'schen Base gegen Eisenchlorid. Versetzt man eine schwach salzsaure, verdünnte Lösung mit wenig Eisenchlorid, so entsteht intensive Rothfärbung, auf Zusatz von mehr Eisenchlorid ein rothbrauner Niederschlag; gibt man dann reichlich concentrirte Salzsäure hinzu, so wird die Farbe nur etwas intensiver, ändert ihre Nuance aber nicht, während die *Bohn*'sche Base hiebei den charakteristischen Umschlag in ein intensives Blau zeigt (vergleiche Seite 11—12).

Dieser Befund ergab also trotz der Gleichheit des Schmelzpunktes und Aussehens einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Amidophenylphenetidin und der *Bohn*'schen Base. Allein dieser Unterschied bestand eben nur in einer Farbenreaction, und da Farbenreactionen bekanntlich häufig durch geringfügige Beimengungen sehr wesentlich beeinflusst werden, so musste ich mich bemühen, weiteres Vergleichsmaterial für die Frage

der Identität oder Verschiedenheit der beiden Verbindungen zu sammeln. Ich habe daher mit dem Amidophenylphenetidin, um den Vergleich nicht nur auf die beiden Basen selbst, sondern auch auf ihre Derivate auszudehnen, die Mehrzahl der Reactionen angestellt, welche in den Abschnitten II und IV für die *Bohn*-sche Base beschrieben sind. Im Folgenden theile ich die Ergebnisse dieser Versuche mit und bemerke im Voraus, dass bei beiden Verbindungen die Reactionen durchaus gleichartig verlaufen, die Reactionsproducte indessen Unterschiede — wenn auch nur sehr geringfügige — zeigten.

I. Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium.

Auch hier entstand unter den Seite 17 genau angegebenen Bedingungen ein dunkles Harz, aus welchem nach dem daselbst beschriebenen Reinigungsverfahren ein krystallisirtes Azimid erhalten wurde. Während das Azimid der *Bohn*'schen Base stets in Tafeln krystallisirte und den Schmelzpunkt 108° zeigte, schoss dieses Azimid aus Ligroin in derben Spiessen an und schmolz bei 95—96°. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren änderte sich Krystallform und Schmelzpunkt nicht. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dass das neue Azimid auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch ziemlich stark bräunlich gefärbt war und demnach vielleicht nicht in so reiner Form vorlag, wie das Azimid der *Bohn*'schen Base.

II. Einwirkung von Ameisensäure.

Auch hier genau der gleiche Reactionsverlauf. Das Nitrat der Methenylverbindung scheidet sich in prächtigen Nadeln aus. Die daraus abgeschiedene Base zeigt den Schmelzpunkt 79—80°. (Methenylverbindung der *Bohn*'schen Base schmilzt bei 78°.) Auch im Krystallhabitus ist hier kaum ein Unterschied zu bemerken. Beim Verdunsten der Ligroinlösungen scheiden sich beide Verbindungen in kleinen Täfelchen ab.

III. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff.

Bei dieser Reaction wurden nicht unerhebliche Unterschiede zwischen dem Amidophenylphenetidin und der *Bohn*'schen Base

gefunden. Während letztere mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung schon auf dem Wasserbade glatt unter Schwefelwasserstoffentwicklung reagirt, blieb die synthetische Base unter diesen Bedingungen der Hauptmenge nach unverändert; und erst als die Reaction im geschlossenen Rohr bei 150° ausgeführt wurde, trat völlige Umwandlung der Base ein. Merkwürdigerweise zeigte auch hier das Reactionsproduct fast denselben Schmelzpunkt von 227°, wie das aus der *Bohn*'schen Base gewonnene Product von 229°, aber durchaus verschiedenes Aussehen. Während das Schwefelkohlenstoffderivat der *Bohn*schen Base aus Alkohol stets in langen, äusserst leichten, asbestähnlichen Nadeln anschiesst, wurde das neue Schwefelkohlenstoffderivat stets als schweres, aus kleinen Täfelchen bestehendes Krystallpulver erhalten.

IV. Einwirkung von Benzil.

Die Erscheinungen bei der Reaction sind hier wieder in beiden Fällen durchaus gleichartig. Das Reactionsproduct aus Amidophenylphenetidin zeigte indessen einen etwas höheren Schmelzpunkt (175—180° nach vorherigem Sintern bei 170°), als die aus der *Bohn*'schen Base gewonnene Azoniumverbindung (Schmelzpunkt 162—165°). Ferner schien die Fluorescenz der verdünnten alkoholischen Lösung entschieden nicht so intensiv zu sein, und endlich löste sich die neue Azoniumbase in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrothbrauner Farbe, während das Derivat der *Bohn*'schen Base sich mit himbeerrother Farbe löst.

Die eben mitgetheilten vergleichenden Versuche zeigen eine so überaus grosse Aehnlichkeit zwischen dem Amidophenylphenetidin und der *Bohn*'schen Base, dass sie als neue Bestätigung der Seite 28—29 entwickelten Auffassung über die Constitution der *Bohn*'schen Base dienen können. Nach ihrem Verlauf kann kein Zweifel darüber herrschen, dass beide Basen der gleichen Körpergruppe angehören. Weniger bestimmt möchte ich mich über die Frage nach der Identität der beiden Verbindungen äussern. Eine Reihe von Unterschieden ist beobachtet, und ich halte es daher für höchst wahrscheinlich, dass die *Bohn*'sche

Base nicht identisch mit dem Amidophenylphenetidin ist, demzufolge die Constitution:

$O.C_2H_5$ / NH / NH_2

besitzt (vergleiche Seite 29).

Allein die Unterschiede sind doch höchst unbedeutend, so dass ein definitives Urtheil zu Gunsten der Verschiedenheit mir zu gewagt erscheint; es erscheint nicht ganz unmöglich, dass die verglichenen Substanzen in dem einen oder dem anderen Falle nicht ganz rein vorgelegen haben und dass jene Abweichungen durch die Anwesenheit geringfügiger Verunreinigungen veranlasst sind. Erst durch die krystallographische Untersuchung — am besten würden sich dazu die Azimide oder Methenylverbindungen eignen — wird es sich erweisen lassen, ob jene subtilen Unterschiede auf dem Vorliegen von zwei sehr ähnlichen stellungsisomeren Verbindungen oder auf dem Vorliegen derselben Substanz in verschiedenen Reinheitsgraden beruhen.

Einstweilen hatte ich von dem synthetischen Amidophenylphenetidin zu geringe Mengen, um das Material hiefür zu liefern, doch hoffe ich, später die Darstellung mit grösseren Mengen zu wiederholen und so die Frage zum Austrag zu bringen.

Resumé.

Durch vorliegende Untersuchung ist der Nachweis erbracht, dass das Benzolazophenetol bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in dreierlei Weise verändert wird. Das Hauptproduct der Reduction ist eine Base, welche zweifellos ein

Derivat des Orthoamidodiphenylamins ist und höchst wahrscheinlich die Constitution:

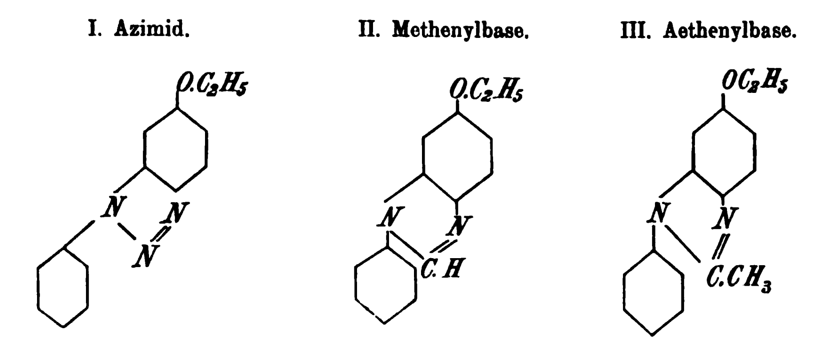
OC_2H_5

NH $\quad$ NH_2

besitzt, demnach ihre Entstehung einer Umlagerung verdankt, wie sie bisher noch nie beobachtet worden ist. In geringer Menge bildet sich daneben eine isomere Base, welche vielleicht die Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \begin{array}{l} -OC_2H_5 \\ -NH_2 \end{array} \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{array}$$

besitzt, deren Entstehung also der bekannten Benzidin- beziehungsweise Diphenylin-Umlagerung entsprechen würde. Endlich wird ein immerhin nicht unbeträchtlicher Theil des Aethoxyazokörpers (ungefähr 25%) in Anilin und Phenetidin gespalten. Bei Annahme obiger Formel für die *Bohn*'sche Base sind die von mir dargestellten Derivate derselben in folgender Weise zu formuliren:



IV. Schwefelkohlenstoffderivat.

$O.C_2H_5$

N N

$C\text{-}SH$

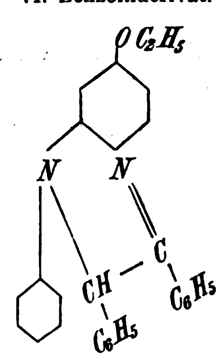
V. Benzaldehydderivat.

$O.C_2H_5$

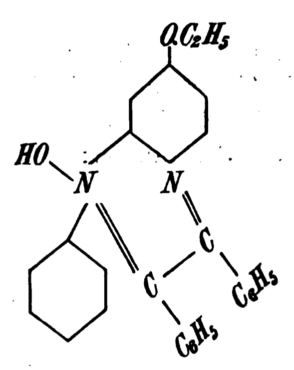
N NH

$CH.C_6H_5$

VI. Benzoinderivat.



VII. Benzilderivat.



Die vorliegende Arbeit wurde im Heidelberger Universitäts-Laboratorium während des Wintersemesters 1890—1891 und Sommersemesters 1891 auf Anregung des Herrn Professors Dr. *P. Jacobson* angefertigt und es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrath Prof. Dr. *V. Meyer* und Herrn Professor Dr. *P. Jacobson*, meinen aufrichtigsten Dank für die anregende Unterstützung auszusprechen, welche sie mir in freundlichster Weise zu jeder Zeit zutheil werden liessen.

VITA.

Ich *Walter Fischer*, römisch-katholischer Confession, wurde geboren am 20. November 1865 zu St. Egid am Neuwald in Niederösterreich, als Sohn des Privatbeamten *Friedrich Fischer*. Nachdem ich 6 Jahre die Bürgerschule in Wien besucht hatte, vollendete ich 4 Classen Gymnasium in Melk und Neustadt, wandte mich dann den pharmaceutischen Studien zu und gelangte nach vollendeter Lehrzeit und Prüfung an die Wiener Universität. Daselbst absolvirte ich im Herbste 1887 das letzte pharmaceutische Staatsexamen. Um Chemie zu studiren, arbeitete ich hierauf noch 3 Semester im zweiten chemischen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. *A. Lieben*. Vom October 1889 bis dahin 1890 genügte ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger im Garnisonsspital Nr. 1 in Wien. Zu Beginn des Wintersemesters 1890 kam ich nach Heidelberg und hörte daselbst die Vorlesungen der Herren Professoren *V. Meyer*, *Pfilzer*, *Rosenbusch*, *Quincke*, *Gattermann* und *Jacobson*, ausserdem arbeitete ich praktisch im chemischen Laboratorium bei Herrn Geheimrath *Victor Meyer* und im botanischen Institute bei Herrn Hofrath *Pfilzer*.

